

Docket No. 244148US0/hyc



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Eiji MORIMOTO, et al.

GAU:

SERIAL NO: 10/686,618

EXAMINER:

FILED: October 17, 2003

FOR: RESIN COMPOSITION

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

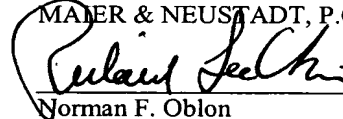
<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	2002-304388	October 18, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.


Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

Richard L. Chinn, Ph.D.
Registration No. 34,305

10/686,618
03-04405

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 0 月 1 8 日
Date of Application:

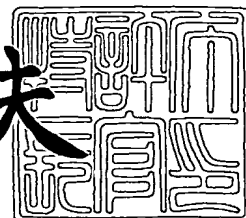
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 0 4 3 8 8
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 0 4 3 8 8]

出 願 人 花 王 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 8 月 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 4 0 9 6

【書類名】 特許願

【整理番号】 KAP02-0833

【提出日】 平成14年10月18日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/087

【発明者】

 【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

 【氏名】 森本 英嗣

【発明者】

 【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

 【氏名】 舘 秀典

【発明者】

 【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

 【氏名】 青木 克敏

【特許出願人】

 【識別番号】 000000918

 【氏名又は名称】 花王株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100095832

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 細田 芳徳

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 050739

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 0012367

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 融点が 2 0 0℃以上のポリアルキレン（炭素数 2～4）テレフタレートと、数平均分子量が 4 0 0～2 5 0 0 の低分子量ポリエステルと反応させて得られる、軟化点が 8 0～1 6 5℃である樹脂組成物。

【請求項 2】 融点が 2 0 0℃以上のポリアルキレン（炭素数 2～4）テレフタレートと、数平均分子量が 4 0 0～2 5 0 0 の低分子量ポリエステル及び 3 価以上の単量体と反応させて得られる、軟化点が 8 0～1 6 5℃である樹脂組成物。

【請求項 3】 3 価以上の単量体が、樹脂組成物のアルコール成分 1 0 0 モルに対して 1～2 0 モルの 3 価以上の多価アルコール又は樹脂組成物のカルボン酸成分 1 0 0 モルに対して 1～3 0 モルの 3 価以上の多価カルボン酸化合物である請求項 2 記載の樹脂組成物。

【請求項 4】 低分子量ポリエステルが、炭素数 2～8 の脂肪族ジオールを 8 0 モル%以上含有したアルコール成分とカルボン酸成分とを縮重合して得られた樹脂である請求項 1～3 いずれか記載の樹脂組成物。

【請求項 5】 請求項 1～4 いずれか記載の樹脂組成物を含有してなるトナー用結着樹脂。

【請求項 6】 請求項 5 記載の結着樹脂を含有してなるトナー。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等において形成される潜像の現像に用いられるトナー用結着樹脂として好適に用いられ得る樹脂組成物、該樹脂組成物を含有したトナー用結着樹脂及び該結着樹脂を含有したトナーに関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

従来、資源の有効利用の観点から、回収ポリエチレンテレフタレートを原料として、トナー用結着樹脂を製造し、これを含有させたトナー（リサイクルトナー）が知られている（特許文献 1、特許文献 2）。しかし、高速化が強く要求される今日にあっては、互いに相反する特性である耐久性と定着性のいずれにも優れたトナーが強く求められている。

【 0 0 0 3 】

耐久性と定着性を両立するための技術としては、海島構造を有する樹脂にワックスを最適に分散させたトナー（特許文献 3）、アルコール成分としてビスフェノール A のアルキレンオキサイド付加物を用いたポリエステルと離型剤、着色剤及び外添剤の組み合わせを規定したトナー（特許文献 4、特許文献 5）、特定の芳香族炭化水素共重合石油樹脂を含有したトナー（特許文献 6）等が知られ、ある程度の効果は得られているものの、リサイクルトナーにおいては、より一層の性能向上が必要とされる。

【 0 0 0 4 】

【特許文献 1】

特開平 8 - 2 3 9 4 0 9 号公報（請求項 1、請求項 3）

【特許文献 2】

特開平 8 - 2 5 3 5 9 6 号公報（請求項 1、請求項 2）

【特許文献 3】

特開 2 0 0 2 - 2 4 4 3 3 8 号公報（請求項 1）

【特許文献 4】

特開 2 0 0 0 - 9 8 6 6 1 号公報（請求項 1）

【特許文献 5】

特開 2 0 0 0 - 2 1 4 6 3 8 号公報（請求項 1）

【特許文献 6】

特開平 1 1 - 7 2 9 5 6 号公報（請求項 1）

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、耐久性及び定着性のいずれにも優れたトナーの結着樹脂とし

て有用な樹脂組成物、該樹脂組成物を含有したトナー用結着樹脂及び該結着樹脂を含有したトナーを提供することにある。

【0 0 0 6】

【課題を解決するための手段】

本発明は、

(1) 融点が200℃以上のポリアルキレン（炭素数2～4）テレフタレート
を、数平均分子量が400～2500の低分子量ポリエステルと反応させて得ら
れる樹脂組成物であって、軟化点が80～165℃である樹脂組成物、

(2) 融点が200℃以上のポリアルキレン（炭素数2～4）テレフタレート
を、数平均分子量が400～2500の低分子量ポリエステル及び3価以上の単
量体と反応させて得られる樹脂組成物であって、軟化点が80～165℃である
樹脂組成物、

(3) 前記(1)又は(2)記載の樹脂組成物を含有してなるトナー用結着樹
脂、並びに

(4) 前記(3)記載の結着樹脂を含有してなるトナー
に関する。

【0 0 0 7】

【発明の実施の形態】

本発明の樹脂組成物は、融点が200℃以上の高分子量のポリアルキレンテレフタレート（以下、PATという）を、低分子量のポリエステルと反応させて得られる。従って、本発明の樹脂組成物は構成単位としてポリアルキレンテレフタレート単位とポリエステル単位を有するブロック型ポリエステルと考えられる。通常、結着樹脂の耐久性は、高分子量化により向上させることができるが、その一方で定着性が低下する。また、逆に低分子量化すると耐久性が低下する。そこで、本発明では、高分子量PATをモノマーではなく、低分子量ポリエステルの存在下で解重合及び再重合させることにより、容易に分子量分布を調整することができ、優れた性能を有する結着樹脂を得ることができる。すなわち、本発明では、高分子量PATと低分子量ポリエステルの反応により、高分子量成分及び低分子量成分の少ない樹脂組成物を製造することができ、かつ樹脂組成物の軟化点

を 8 0 ~ 1 6 5 ℃ とすることにより、耐久性及び定着性のいずれにも優れた樹脂組成物が得られる。

【 0 0 0 8 】

本発明において、P A T の融点は、耐久性及び定着性の観点から、2 0 0 ℃ 以上であり、好ましくは 2 2 0 ~ 3 0 0 ℃ である。

【 0 0 0 9 】

P A T として、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等の、アルキレン基が炭素数 2 ~ 4 の P A T が用いられる。本発明では、一旦、ボトルやフィルム等の製品として製造されたものが廃棄等され、その後回収された P A T を用いることができる。従って、前記 P A T の中では、汎用されており、その回収品の入手も容易なポリエチレンテレフタレートが好ましい。なお、回収品は、トナーの性能や重合反応を妨げるような化合物を含有せず、ある程度の純度を有しているものであれば、その種類等は、特に限定されない。

【 0 0 1 0 】

なお、使用に際しては、取り扱いや分散・分解等の容易性のため、フレーク状に粉碎されたもの、ペレット等が好適に用いられる。

【 0 0 1 1 】

低分子量ポリエステルは、アルコール成分とカルボン酸成分とを縮重合させる、公知の方法により得られる。

【 0 0 1 2 】

本発明において、低分子量ポリエステルの数平均分子量は、4 0 0 ~ 2 5 0 0 であり、好ましくは 1 0 0 0 ~ 2 3 0 0 、より好ましくは 1 5 0 0 ~ 2 0 0 0 である。ポリエステルの数平均分子量は、アルコール成分とカルボン酸成分の仕込み比率、反応率等により調整することができるが、特にアルコール成分とカルボン酸成分の比を調整する方法が簡便で好ましく、カルボン酸成分におけるカルボキシル基とアルコール成分における水酸基の価数の比（カルボキシル基／水酸基）は、0. 9 ~ 0. 4 が好ましく、0. 8 5 ~ 0. 5 がより好ましい。

【 0 0 1 3 】

アルコール成分としては、軟化点の調整の観点から、炭素数 2 ～ 8、好ましくは 2 ～ 6 の脂肪族ジオールが好ましい。

【 0 0 1 4 】

炭素数 2 ～ 8 の脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、1，2－プロピレングリコール、1，3－プロピレングリコール、1，4－ブタンジオール、1，5－ペンタンジオール、1，6－ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1，4－ブテンジオール等が挙げられ、これらの中では、エチレングリコール、1，2－プロピレングリコール及びネオペンチルグリコールがより好ましい。

【 0 0 1 5 】

炭素数 2 ～ 8 の脂肪族ジオールの含有量は、アルコール成分中、80 モル%以上が好ましく、90 ～ 100 モル%がより好ましい。

【 0 0 1 6 】

炭素数 2 ～ 8 の脂肪族以外のジオールとしては、ポリオキシプロピレン (2，2)－2，2－ビス (4－ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシエチレン (2，2)－2，2－ビス (4－ヒドロキシフェニル) プロパン等のビスフェノール A のアルキレン (炭素数 2 ～ 3) オキサイド (平均付加モル数 1 ～ 16) 付加物、水素添加ビスフェノール A 及びそれらのアルキレン (炭素数 2 ～ 3) オキサイド (平均付加モル数 1 ～ 16) 付加物等のアルコール等が挙げられる。

【 0 0 1 7 】

また、カルボン酸成分に含まれるジカルボン酸化合物としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の芳香族多価カルボン酸、フマル酸、マレイン酸、アジピン酸、コハク酸、ドデセニルコハク酸、オクテニルコハク酸等の炭素数 1 ～ 20 のアルキル基又は炭素数 2 ～ 20 のアルケニル基で置換されたコハク酸等の脂肪族多価カルボン酸、それらの酸の無水物及びそれらの酸のアルキル (炭素数 1 ～ 3) エステル等が挙げられ、好ましくは芳香族ジカルボン酸化合物であり、これらの含有量は、ジカルボン酸化合物中、80 モル%以上が好ましく、90 ～ 100 モル%がより好ましい。

【 0 0 1 8 】

さらに、3 価以上の多価アルコールとしては、グリセリン、ソルビトール、1, 4 - ソルビタン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン等が挙げられる。また、3 価以上の多価カルボン酸化合物としては、1, 2, 4 - ベンゼントリカルボン酸（トリメリット酸）、ピロメリット酸及びその酸無水物、アルキル（炭素数 1 ~ 1 2）エステル等が挙げられる。

【0 0 1 9】

3 価以上の多価アルコール及び 3 価以上の多価カルボン酸化合物から選ばれる 3 価以上の単量体は、耐久性の観点から、低分子量ポリエステルの原料モノマー中、5 モル%以下が好ましく、3 モル%以下がより好ましく、0 モル%が特に好ましい。

【0 0 2 0】

低分子量ポリエステルは、例えば、生成する樹脂組成物の軟化点、好ましくはさらにガラス転移点を考慮して選択された種類及び量のアルコール成分とカルボン酸成分とを不活性ガス雰囲気中にて、要すればエステル化触媒を用いて、1 8 0 ~ 2 5 0 ℃の温度で縮重合することにより製造することができる。

【0 0 2 1】

低分子量ポリエステルの P A T に対する使用量は、重量比にして、1 0 / 9 0 ~ 8 0 / 2 0 が好ましく、2 0 / 8 0 ~ 6 0 / 4 0 がより好ましい。

【0 0 2 2】

本発明では、さらに P A T と低分子量ポリエステル及び 3 価以上の単量体とを反応させることにより得られる樹脂組成物を提供する。P A T を、低分子量ポリエステルに加えて 3 価以上の単量体と反応させることにより、耐久性及び定着性がより一層向上する。P A T と低分子量ポリエステル及び 3 価以上の単量体とを反応させる方法は、特に限定されないが、P A T とポリエステルを反応させた後、得られた反応物に 3 価以上の単量体を反応させる方法が好ましい。従って、かかる本発明の樹脂組成物はポリアルキレンテレフタレート単位とポリエステル、及び 3 価以上の単量体単位を構成単位とするブロック型ポリエステルと考えられる。かかる方法によれば、P A T とポリエステルの反応により得られたブロックポリマーに、架橋剤として作用する 3 価以上の単量体を反応させるため、低分子

量成分の量を効率よく減少させ、目的の軟化点の樹脂組成物を容易に製造することができる。3 価以上の単量体としては、低分子量ポリエステル为原料モノマーとして例示したものと同様のものを用いることができる。

【0 0 2 3】

3 価以上の単量体は、アルコール及びカルボン酸化合物のいずれであってもよいが、反応性及び軟化点調整の観点から、3 価以上の多価カルボン酸化合物が好ましい。なお、本発明において、3 価以上の多価カルボン酸化合物とは、多価カルボン酸のみならず、その無水物及びアルキル（炭素数 1 ～ 3）エステルも含むが、本発明においては、多価カルボン酸が好ましい。

【0 0 2 4】

3 価以上の単量体の使用量は、軟化点、ガラス転移点及び低分子量成分の調整の観点から、3 価以上の多価アルコールの場合は樹脂組成物のアルコール成分 1 0 0 モル、3 価以上の多価カルボン酸化合物の場合は樹脂組成物のカルボン酸成分 1 0 0 モルに対して、それぞれ 1 ～ 3 0 モルが好ましく、5 ～ 2 5 モルがより好ましい。ここで、樹脂組成物のアルコール成分とは、低分子量ポリエステルの原料モノマーとして用いられるアルコール成分と、P A T の原料モノマーとして用いられたポリアルキレンアルコール等のアルコール成分との総量をいう。また同様に、樹脂組成物のカルボン酸成分とは、低分子量ポリエステルの原料モノマーとして用いられるカルボン酸成分と、P A T の原料モノマーとして用いられたテレフタル酸等のカルボン酸成分との総量をいう。

【0 0 2 5】

P A T とポリエステル及び 3 価以上の単量体とを反応させる際の反応温度、反応圧等の反応条件は、ポリエステル等の縮重合系樹脂を製造する際と同様に調整することができる。

【0 0 2 6】

P A T を低分子量ポリエステル、又はさらに 3 価以上の単量体と反応させて得られる本発明の樹脂組成物の軟化点は、8 0 ～ 1 6 5 ℃であり、1 2 0 ～ 1 6 0 ℃が好ましく、1 4 0 ～ 1 6 0 ℃がより好ましい。また、ガラス転移点は 5 0 ～ 8 5 ℃が好ましく、6 0 ～ 7 5 ℃がより好ましく、6 5 ～ 7 5 ℃が特に好ましい

。数平均分子量が 5 0 0 以下の低分子量成分の含有量は 4 % 以下が好ましく、1 ~ 3 . 5 % がより好ましく、1 . 5 ~ 2 . 5 % が特に好ましい。

【 0 0 2 7 】

本発明の樹脂組成物は、トナー用結着樹脂として好適に用いることができ、本発明では、さらに該樹脂組成物を結着樹脂として含有したトナーを提供する。

【 0 0 2 8 】

結着樹脂は、本発明の樹脂組成物を含有するが、本発明の効果を損なわない範囲で、ポリエステル、スチレン-アクリル樹脂、ポリエステルとスチレンアクリルの混合樹脂、エポキシ樹脂等が含有されていてもよい。本発明の樹脂組成物の結着樹脂中の含有量は、5 0 ~ 1 0 0 重量% が好ましく、8 0 ~ 1 0 0 重量% がより好ましく、1 0 0 重量% が特に好ましい。

【 0 0 2 9 】

本発明のトナーには、さらに、着色剤、荷電制御剤、離型剤、導電性調整剤、体質顔料、繊維状物質等の補強充填剤、酸化防止剤、老化防止剤、流動性向上剤、クリーニング性向上剤等の添加剤が、適宜含有されていてもよい。

【 0 0 3 0 】

着色剤としては、トナー用着色剤として用いられている染料、顔料等のすべてを使用することができ、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、パーマネントブラウンFG、ブリリアントファーストスカーレット、ピグメントグリーンB、ローダミン-B ベース、ソルベントレッド49、ソルベントレッド146、ソルベントブルー35、キナクリドン、カーミン6 B、ジスアゾエロー等が挙げられ、これらは単独で又は2 種以上を混合して用いることができ、本発明のトナーは、黒トナー、カラートナー、フルカラートナーのいずれにも使用することができる。着色剤の含有量は、結着樹脂 1 0 0 重量部に対して、1 ~ 4 0 重量部が好ましく、3 ~ 1 0 重量部がより好ましい。

【 0 0 3 1 】

荷電制御剤としては、ニグロシン染料、3 級アミンを側鎖として含有するトリフェニルメタン系染料、4 級アンモニウム塩化合物、ポリアミン樹脂、イミダゾール誘導体等の正帯電性荷電制御剤及び含金属アゾ染料、銅フタロシアニン染料

、サリチル酸のアルキル誘導体の金属錯体、ベンジル酸のホウ素錯体等の負帯電性荷電制御剤が挙げられる。

【0032】

離型剤としては、カルナウバワックス、ライスワックス等の天然エステル系ワックス、ポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス、フィッシュートロプッシュ等の合成ワックス、モンタンワックス等の石炭系ワックス、アルコール系ワックス等のワックスが挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して含有されていてもよい。

【0033】

本発明のトナーの製造方法は、混練粉碎法等の従来より公知のいずれの方法であってもよいが、例えば、混練粉碎法による粉碎トナーの場合、結着樹脂、着色剤等をヘンシェルミキサー、ボールミル等の混合機で均一に混合した後、密閉式ニーダー又は1軸もしくは2軸の押出機等で熔融混練し、冷却、粉碎、分級して製造することができる。トナーの体積平均粒子径は、3～15 μm が好ましい。

【0034】

本発明のトナーは、磁性体微粉末を含有するときは単独で現像剤として、また磁性体微粉末を含有しないときは非磁性一成分系現像剤として、もしくはキャリアと混合して二成分系現像剤として使用することができるが、本発明のトナーは耐久性に優れる点から、二成分系現像剤としての使用が好ましい。

【0035】

【実施例】

〔軟化点〕

高化式フローテスター（島津製作所製、CFT-500D）を用い、樹脂の半分が流出する温度を軟化点とする（試料：1g、昇温速度：6℃/分、荷重：1.96MPa、ノズル：1mm ϕ ×1mm）。

【0036】

〔ガラス転移点及び融点〕

示差走査熱量計（セイコー電子工業社製、DSC210）を用いて昇温速度10℃/分で測定する。

【0037】

〔数平均分子量及び数平均分子量が500以下の低分子量成分の含有量〕

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により分子量分布を測定する。

濃度0.5重量%となるように試料をテトラヒドロフラン（THF）に溶解させる。次いでこの溶液をポアサイズ0.2 μ mのフッ素樹脂フィルター（東洋濾紙社製、DISMIC-25-JP）を用いて濾過して不溶解成分を除き、試料溶液とする。

溶離液としてTHFを毎分1mlの流速で流し、40℃の恒温槽中でカラムを安定させ、そこに試料溶液100 μ lを注入して測定を行う。試料の分子量は予め作成した検量線に基づき算出し、また分子量が500以下の成分の含有量（%）は、RI（屈折率）検出器により得られたチャートの該当領域の面積%として算出する。なお、分析カラムには「GMHXL+G3000HXL」（東ソー（株）製）を使用し、分子量の検量線は数種類の単分散ポリスチレンを標準試料として作成する。

【0038】

実施例1-A、2-A、2-B、3-A及び比較例1-c

表1～3に示すポリエステルの原料モノマー及び酸化モノブチル錫10重量部を、95℃の熱水を通水した精留塔を装備した脱水管、窒素導入管、攪拌機及び熱電対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、185℃から230℃まで約8時間かけて昇温反応し、さらに減圧下52 kPaにて1時間反応させてポリエステルを得た。

【0039】

なお、比較例1-cでは、未反応のテレフタル酸の残存により、途中で反応を停止した。

【0040】

次に、得られたポリエステルに、表1～3に示す量のフレーク状のポリエチレンテレフタレート（PET、融点：256℃）を添加し、225℃で4時間反応させて、PETとポリエステルのブロックポリマーを得た。

【 0 0 4 1 】

さらに、得られたブロックポリマーに、表 1 ～ 3 に示す量の無水トリメリット酸を添加し、210 ～ 220℃で 27 k P a にて所望の軟化点に達するまで反応させて、樹脂組成物を得た。

【 0 0 4 2 】

なお、以下に示す実施例及び比較例も含めて、ポリエステル原料モノマーと 3 価以上の単量体として使用するトリメリット酸は、アルコールにおける水酸基とカルボン酸及び無水トリメリット酸におけるカルボキシル基の価数の比が 1.0 となるように調整して用いている。

【 0 0 4 3 】

比較例 1 - b、2 - c、3 - b [ポリエステルの原料モノマーを P E T と直接反応させた]

95℃の熱水を通水した精留塔を装備した脱水管、窒素導入管、攪拌機及び熱電対を装備した 5 リットル容の四つ口フラスコに、表 1 ～ 3 に示すポリエステルの原料モノマーのうちエチレングリコール、ネオペンチルグリコール及び酸化ジブチル錫 10 重量部を投入後、80 ～ 210℃で表 1 ～ 3 に示す量の P E T を分割して添加し、さらに表 1 ～ 3 に示す量のテレフタル酸を添加して、185℃から 230℃まで約 8 時間かけて昇温反応し、さらに減圧下 52 k P a にて 1 時間反応させて中間物を得た。

【 0 0 4 4 】

次に、表 1 ～ 3 に示す量の無水トリメリット酸を添加し、210 ～ 220℃で 27 k P a にて所望の軟化点に達するまで反応させて、樹脂組成物を得た。

【 0 0 4 5 】

比較例 1 - d、2 - d、3 - c、3 - d [全てをモノマーから製造した例]

表 1 ～ 3 に示すポリエステルの原料モノマー及び酸化ジブチル錫 10 重量部を、95℃の熱水を通水した精留塔を装備した脱水管、窒素導入管、攪拌機及び熱電対を装備した 5 リットル容の四つ口フラスコに入れ、185℃から 230℃まで 8 時間かけて昇温反応し、さらに減圧下 52 k P a にて 1 時間反応させた後、表 1 ～ 3 に示す量の無水トリメリット酸を添加し、210 ～ 220℃で 27 k P

a にて所望の軟化点に達するまで反応させて、樹脂組成物を得た。

【 0 0 4 6 】

なお、比較例 3 - d では、比較例 3 - c で軟化点が 1 5 2 ℃ に達した後、低分子量を減少させるため、さらに 0 . 5 時間反応させたが、反応中に樹脂のゲル化が生じ、フラスコからの樹脂の抜き出しが不可能となった。

【 0 0 4 7 】

【表 1】

	実施例 1 - A	比較例 1 - b	比較例 1 - c	比較例 1 - d
低分子量ポリエステル 原料モノマー				
エチレングリコール	14 (1)	14 (1)	14 (1)	727 (51)
ネオペンチルグリコール	1172 (49)	1172 (49)	1172 (49)	1172 (49)
テレフタル酸	1508 (39.5)	1508 (39.5)	1909 (50)	3417 (89.5)
低分子量ポリエステルの 数平均分子量	1826	—	2667	—
ポリエチレンテレフレート (PET) 無水トリメリット酸	2208 (50) 309 (7)	2208 (50) 309 (7)	2208 (50) 0 (0)	0 (0) 309 (7)
(樹脂特性)				
軟化点 (℃)	152.4	158.0	—	147.3
ガラス転移点 (℃)	70.2	69.6	—	70.2
低分子量(500以下) 成分の含有量 (%)	1.91	3.03	—	3.36

注) 使用量は重量部を示し、括弧内の数値はモル比を示す。

なお、PET については〔テレフタル酸-エチレングリコール〕単位を 1 モルとして計算した。

【 0 0 4 8 】

【表 2】

	実施例 2 - A	実施例 2 - B	比較例 2 - c	比較例 2 - d
低分子量ポリエステル 原料モノマー				
エチレングリコール	14 (1)	300 (21)	14 (1)	727 (51)
プロピレングリコール	857 (49)	857 (49)	857 (49)	857 (49)
テレフタル酸	1050 (27.5)	1814 (47.5)	1050 (27.5)	2959 (77.5)
低分子量ポリエステルの 数平均分子量	615	927	—	—
ポリエチレンテレフタレート(PET) 無水トリメリット酸	2208 (50) 662 (15)	1325 (30) 662 (15)	2208 (50) 662 (15)	0 (0) 662 (15)
(樹脂特性)				
軟化点 (°C)	153.5	153.1	150.1	152.4
ガラス転移点 (°C)	68.8	69.1	69.0	69.5
低分子量(500以下)	3.06	3.40	4.19	4.27
成分の含有量 (%)				

注) 使用量は重量部を示し、括弧内の数値はモル比を示す。

なお、P E Tについては〔テレフタル酸-エチレングリコール〕単位を1モルとして計算した。

【0 0 4 9】

【表 3】

	実施例 3 - A	比較例 3 - b	比較例 3 - c	比較例 3 - d
低分子量ポリエステルの 原料モノマー				
エチレングリコール	157 (11)	157 (11)	727 (51)	727 (51)
ネオペンチルグリコール	1172 (49)	1172 (49)	1172 (49)	1172 (49)
テレフタル酸	1145 (30)	1145 (30)	2673 (70)	2673 (70)
低分子量ポリエステルの 数平均分子量	550	—	—	—
ポリエチレンテレフタレート(PET) 無水トリメリット酸	1766 (40) 883 (20)	1766 (40) 883 (20)	0 (0) 883 (20)	0 (0) 883 (20)
(樹脂特性)				
軟化点 (°C)	149.4	147.9	152.2	—
ガラス転移点 (°C)	68.5	68.7	70.6	—
低分子量(500以下)	3.58	4.31	4.58	—
成分の含有量 (%)				

注) 使用量は重量部を示し、括弧内の数値はモル比を示す。

なお、P E Tについては〔テレフタル酸-エチレングリコール〕単位を1モルとして計算した。

【 0 0 5 0 】

試験例 1

実施例及び比較例で得られた結着樹脂 1 0 0 重量部、カーボンブラック「R 3 3 0 R」（キャボット社製）7 重量部、負帯電性荷電制御剤「ボントロン S - 3 4」（オリエント化学工業社製）1 重量部及びポリプロピレンワックス「NP - 0 5 5」（三井化学社製）1 重量部をヘンシェルミキサーにより十分に混合した後、二軸押出機を用いて溶融混練した。得られた溶融混練物を、冷却、粗粉碎した後、ジェットミルにより粉碎し分級して、体積平均粒子径が $10\ \mu\text{m}$ の粉体を得た。得られた粉体 1 0 0 重量部に、外添剤として疎水性シリカ「TS - 5 3 0」（キャボット社製）0. 3 重量部を添加し、ヘンシェルミキサーで混合することにより、トナーを得た。

【 0 0 5 1 】

得られたトナー 3 9 重量部と、シリコーン樹脂で被覆された飽和磁化 $70\ \text{Am}^2/\text{kg}$ のフェライトキャリア（平均粒径： $100\ \mu\text{m}$ ）1 2 6 1 重量部とをナウターミキサーで混合し各々の二成分現像剤を得た。

【 0 0 5 2 】

AR - 5 0 5（シャープ株式会社製）の改造機（印刷速度： $120\ \text{ppm}$ ）、解像度： $600\ \text{dpi}$ 、現像システム：1 本マグネットロール、有機感光体、反転現像、接触現像方式、定着温度： 170°C ）に、二成分現像剤を実装し、黒化率 2 0 % のプリントパターンの印刷の A 4 サイズ（ $210\ \text{mm} \times 297\ \text{mm}$ ）のカット紙への印刷を連続 5 0 万枚行った。なお、連続印刷における現像剤の補給には最初に実装したのと同じ現像剤を用いた。以下の方法に従って、耐久性を評価し、また帯電量を測定した。結果を表 4 に示す。

【 0 0 5 3 】

（1） 耐久性の評価

連続印刷において、トナーが感光体にフィルミングした結果、印刷された黒ベタ部に白斑が生じた枚数をフィルミング発生枚数とし、耐久性を評価する。

【 0 0 5 4 】

（2） 帯電量の測定

印刷初期の帯電量及びライフエンド時（50万枚）の帯電量（ただし連続印刷によりフィルミングが発生したものについてはその時点の帯電量とする）を「q / m - m e t e r」（エッピング社製）付属のセルに規定量の現像剤を投入し、目開き $32\mu\text{m}$ のふるい（ステンレス製）を通してトナーのみを90秒間吸引する（ソフトブロー、ブロー圧：1050V、吸引時間：90秒）。そのとき発生するキャリア上の電圧変化をモニターし、〔90秒後の総電気量（ μC ）/ 吸引されたトナー量（g）〕の値を帯電量（ $\mu\text{C/g}$ ）とする。

【0055】

（3） 定着性の評価

印刷初期に得られた定着画像を、500gの荷重をかけた底面が15mm×7.5mmの砂消しゴムで5往復こすり、こする前後の光学反射密度を反射濃度計「RD-915」（マクベス社製）を用いて測定する。

この結果、実施例及び比較例で得られたいずれの樹脂組成物を用いたトナーも、光学反射密度の比率（こすり後／こすり前）が90%以上を示し、良好であった。

【0056】

【表4】

	耐 久 性 (フィルミング発生の有無)	帯電量 ($\mu\text{C/g}$)		
		初 期	ライフエンド	差
実施例1-A	な し	-22.0	-22.0	0
比較例1-b	39万枚で発生	-22.7	-18.4	4.3
比較例1-d	33万枚で発生	-22.4	-17.5	4.9
実施例2-A	な し	-21.9	-21.3	0.6
実施例2-B	な し	-23.2	-21.3	1.9
比較例2-c	28万枚で発生	-23.1	-18.1	5.0
比較例2-d	22万枚で発生	-23.6	-17.2	6.4
実施例3-A	な し	-23.8	-21.7	2.1
比較例3-b	12万枚で発生	-22.5	-15.3	7.2
比較例3-c	9万枚で発生	-22.8	-14.8	8.0

【 0 0 5 7 】

以上の結果より、P E Tと低分子量ポリエステルとを反応させて得られた実施例の樹脂組成物を用いた例では、連続印刷においても帯電量の変動が小さく、フィルミングの発生もなく、定着性も良好であることが分かる。特に、3 価の単量体量（無水トリメリット酸）が多く、残存モノマーを比較例 1 - d より多量に含有していると判断される実施例 3 - A の樹脂組成物を用いた場合であっても、フィルミングが発生していない点が興味深い。これは、ブロックポリマー同士の結合により、トナーの耐久性が従来の樹脂と比較して飛躍的に向上したためと推定される。

これに対し、ポリエステルの原料モノマーを P E Tと直接反応させた比較例 1 - b、2 - c、3 - b の樹脂組成物や、全てをモノマーから製造した比較例 1 - d、2 - d、3 - c、3 - d の樹脂組成物を用いた場合は、帯電量の変動が大きく、フィルミングも発生していることが分かる。

【 0 0 5 8 】

【発明の効果】

本発明により、耐久性及び定着性のいずれにも優れたトナーの結着樹脂として有用な樹脂組成物、該樹脂組成物を含有したトナー用結着樹脂及び該結着樹脂を含有したトナーを提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

耐久性及び定着性のいずれにも優れたトナーの結着樹脂として有用な樹脂組成物、該樹脂組成物を含有したトナー用結着樹脂及び該結着樹脂を含有したトナーを提供すること。

【解決手段】

融点が200℃以上のポリアルキレン（炭素数2～4）テレフタレートと、数平均分子量が400～2500の低分子量ポリエステルと反応させて得られる、軟化点が80～165℃である樹脂組成物、融点が200℃以上のポリアルキレン（炭素数2～4）テレフタレートと、数平均分子量が400～2500の低分子量ポリエステル及び3価以上の単量体と反応させて得られる、軟化点が80～165℃である樹脂組成物、前記樹脂組成物を含有してなるトナー用結着樹脂、並びに該結着樹脂を含有してなるトナー。

【選択図】 なし

特願 2002-304388

出願人履歴情報

識別番号

[000000918]

1. 変更年月日

1990年 8月24日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

氏 名

花王株式会社

2. 変更年月日

2003年 4月18日

[変更理由]

名称変更

住所変更

住 所

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

氏 名

花王株式会社